

61

Int. Cl.:

C 11 d, 1/86

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

62

Deutsche Kl.:

23 e, 2

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1958 104

Aktenzeichen: P 19 58 104.5

Anmeldetag: 19. November 1969

Offenlegungstag: 19. Mai 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung enzymhaltiger Granulate

61

Zusatz zu: 1 767 568

52

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Knapsack AG, 5033 Knapsack

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Grimm, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 5030 Hermülheim;
Kandler, Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 5043 Lechenich;
Merkenich, Karl, Dipl.-Chem. Dr., 5032 Efferen;
Pirig, Wolf-Dieter, 5350 Euskirchen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1 958 104

BEST AVAILABLE COPY

KNAPSACK AKTIENGESSELLSCHAFT
Knapsack bei Köln

K 765b

Verfahren zur Herstellung enzymhaltiger Granulate.
Zusatz zum Patent
(Patentanmeldung P 17 67 568.2-41)

Die Erfindung betrifft eine weitere Ausbildung des Verfahrens des Patentess(Patentanmeldung P 17 568.2-41), wobei Granulate mit guter Lagerstabilität und einem geringen Prozentsatz staubförmiger Bestandteile erhalten werden.

Im Patent(Patentanmeldung P 17 67 568.2-41) wird ein Verfahren zur Herstellung von als Wasch- oder Reinigungsmittelkomponente geeigneten enzymhaltigen Granulaten, welche im wesentlichen aus einem hydratisierten Alkalisalz einer anorganischen oder organischen Säure sowie geringeren Anteilen eines Enzyms bestehen, beschrieben, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein hydratisierbares, wasserfreies oder teilweise hydratisiertes Alkalisalz einer anorganischen oder organischen Säure mit einer Lösung oder Suspension eines Celluloseäthers sowie eines Enzyms in Wasser besprüht und unter gleichzeitigem intensiven Mischen granuliert.

Das als Träger für die Enzympulverteilchen dienende Alkalisalz enthält vorzugsweise als Kation das Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammonium-Ion, während sich das Anion aus der Schwefelsäure, den Polyphosphorsäuren oder der Nitrilotriessigsäure bzw. Äthylendiamintetraessigsäure ableitet.

Unter Salzen der Polyphosphorsäuren sind in engerem Sinne

- 2 -

109821/2019

ORIGINAL INSPECTED

insbesondere das Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat oder Natriumhexametaphosphat zu verstehen. Bei Verwendung von wasserfreiem oder teilweise hydratisiertem Natriumtripolyphosphat wird vor allem solches mit einem Phase-I-Gehalt von höchstens etwa 80 Gewichts-% bevorzugt. Der Hydrationsgrad der als Ausgangssubstanz für die Granulatbildung geeigneten teilweise hydratisierten Alkalisalze kann beispielsweise etwa 3 % betragen.

Ein weiteres Merkmal dieses Verfahrens besteht darin, daß man als Enzyme Hydrolasen wie Proteasen, Esterasen, Carbohydrasen und Nucleasen oder Oxydoreduktasen, Transferasen, Desmolasen bzw. Isomerasen verwendet, wobei diese Enzyme als reine trockene Pulver oder auch im Verschnitt mit beispielsweise Natriumsulfat, wie sie gelegentlich im Handel angeboten werden, eingesetzt werden können. Unter vorerwähnten Enzymgruppen kommt den Hydrolasen, insbesondere den Proteasen, die meiste Bedeutung zu. Die Proteasen katalysieren die Hydrolyse der Peptidbildung von Proteinen, Polypeptiden und ähnlichen Verbindungen unter Bildung freier Amino- und Carboxylgruppen und spalten somit beim Waschvorgang Verunreinigungen mit Proteinstruktur. Beispiele für geeignete Proteasen sind Pepsin, Trypsin, Chymotrypsin, Collagenase, Kerasinase, Elastase, Papain, Carboxypeptidase, Amino-peptidase und Serinproteasen.

Gemäß der Ausführungsform der im Patent(Patentmeldung P 17 67 568.2-41) beschriebenen Erfindung verwendet man bei der Herstellung der Granulate Celluloseäther als Bindemittel. Die zur Granulatbildung geeigneten Ausgangsprodukte können beispielsweise in folgenden Gewichtsverhältnissen zum Einsatz gelangen:

hydratisierbares, wasserfreies oder teilweise hydratisiertes Alkalisalz:	etwa 50 bis 90 Gewichts-%
reine Enzymtrockensubstanz:	etwa 0,1 bis 10 Gewichts-%
Celluloseäther:	etwa 0,01 bis 4 Gewichts-%

Das Besprühen des Alkalisalzes wird vorzugsweise mit einer wäßrigen Lösung oder Suspension durchgeführt, die etwa 0,1 bis 10 Gewichts-% eines Celluloseäthers sowie etwa 0,1 bis 25 Gewichts-% an Enzymtrockensubstanz enthält. Andererseits kann der Wasseranteil der wäßrigen Celluloseätherlösung oder Suspension derart bemessen werden, daß im fertigen Granulat das Alkalisalz teilweise oder vollkommen hydratisiert ist. Beispielsweise kann man den Wasseranteil der wäßrigen Celluloseätherlösung derart bemessen, daß im fertigen Granulat das Alkalisalz zu 5 bis 98 %, insbesondere auch zu 93 bis 98 %, wie etwa zu 96 %, hydratisiert ist. Gegebenenfalls kann die wäßrige Celluloseätherlösung in Bezug auf die zur vollkommenen Hydratisierung des Alkalisalzes notwendige Menge auch im Überschuß angewandt werden, wobei das überschüssige Wasser im Verlauf des Granulierungsprozesses aus dem Granulat, beispielsweise durch Verdampfen, entfernt werden muß.

Beim Granulierungsprozeß bzw. der dabei gleichzeitig ablaufenden Hydratisierung des Alkalisalzes erwärmt sich das Gemisch auf Temperaturen, die eine Schädigung des Enzyms und somit eine Verminderung dessen Aktivität herbeiführen können. Es ist deshalb zweckmäßig, Vorkehrungen zu treffen, beispielsweise durch Kühlen des Gemisches, die einen Temperaturanstieg im Gemisch auf über etwa 70°O verhindern.

Die Herstellung des Granulates erfolgt beispielsweise derart, daß man das wasserfreie oder teilweise hydratisierte

- 4 -

Alkalisalz beispielsweise in einem Luftwirbelmischer oder auf einem Drehteller oder in einer Mischtrommel vorlegt und in Bewegung versetzt und gegebenenfalls unter Kühlen gleichzeitig eine vorberechnete Menge einer wäßrigen Lösung oder Suspension des Celluloseäthers und Enzyms bestimmter Konzentration aufsprüht.

Es wurde nunmehr gefunden, daß sich zur Herstellung der im Patent (Patentanmeldung P 17 67 568.2-41) beschriebenen Granulate außer Celluloseäther auch andere Substanzen als Bindemittel eignen, ohne daß dadurch die Eigenschaften dieser Granulate nachteilig beeinflußt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von als Wasch- oder Reinigungsmittelkomponente geeigneten enzymhaltigen Granulaten, welche im wesentlichen aus einem hydratisierten Alkalisalz einer anorganischen oder organischen Säure sowie geringeren Anteilen eines Enzyms bestehen, wobei ein hydratisierbares, wasserfreies oder teilweise hydratisiertes Alkalisalz einer anorganischen oder organischen Säure mit einer Lösung oder Suspension eines Celluloseäthers sowie eines Enzyms in Wasser besprüht und unter gleichzeitigem intensiven Mischen granuliert wird, gemäß Patent (Patentanmeldung P 17 67 568.2-41), besteht nunmehr darin, daß man anstelle des Celluloseäthers Dextrin, Alginate, Agar-Agar, Gummi Arabicum, Traganth, Polyvinylalkohol, Bassorin oder Guar Gum als Bindemittel verwendet.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren setzt man zur Granulierung etwa 50 bis 90 Gewichts% hydratisierbares, wasserfreies oder teilweise hydratisiertes Alkalisalz, etwa 0,1 bis 10 Gewichts% an reiner Enzymtrockensubstanz und etwa 0,01 bis 4 Gewichts% Bindemittel ein. Schließlich besprüht man das Alkalisalz mit einer wäßrigen Lösung oder Suspension, die etwa 0,1 bis 10 Gewichts% eines Bindemittels, sowie etwa 0,1 bis 25 Gewichts% an Enzym-

-5-

troockensubstanz enthält.

Demnach ist die nach dem Verfahren der Erfindung erhaltene enzymhaltige Wasch- oder Reinigungsmittelkomponente als ein Granulat gekennzeichnet, dessen in sich homogene Granulatteilchen im wesentlichen übliche hydratisierbare Gerüstsubstanzen, die teilweise oder vollkommen hydratisiert sind, proteolytische Enzyme und mindestens eine der Substanzen wie Dextrin, Alginate, Agar-Agar, Gummi Arabicum, Traganth, Polyvinylalkohol, Bassorin oder Guar Gum als Bindemittel enthalten.

Als Gerüstsubstanzen können in dem Granulat Alkalisalze enthalten sein, die als Kation das Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammonium-Ion besitzen und als saure Komponente Schwefelsäure, Polyphosphorsäure, Nitrilotriessigsäure oder Äthylen-diamintetraessigsäure aufweisen. Als Alkalisalz enthält die Wasch- oder Reinigungsmittelkomponente insbesondere hydratisiertes Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat oder Natriumhexametaphosphat. Schließlich enthält die Wasch- oder Reinigungsmittelkomponente als Enzym Hydrolasen, Oxydoreduktasen, Transferasen, Desmolasen oder Isomerasen, wobei als Hydrolasen Proteasen, Esterasen, Carbohydrasen oder Nucleasen zu verstehen sind. Der Anteil des reinen Enzyms beträgt etwa 0,1 bis 10 Gewichts-%. Der Mengenanteil des Bindemittels in der Wasch- oder Reinigungsmittelkomponente beträgt etwa 0,01 bis 4 Gewichts-%.

Im einzelnen erfolgt die Herstellung des erfindungsgemäßen Granulates derart, daß man das wasserfreie oder teilweise hydratisierte Alkalisalz beispielsweise in einem Luftwirbelmischer oder auf einem Drehteller oder in einer Mischtrommel vorlegt und in Bewegung versetzt und gegebenenfalls unter Kühlen gleichzeitig eine vorberechnete Menge einer wässrigen Lösung oder Suspension des erfindungsgemäßen Bindemittels und Enzyms bestimmter Konzentration aufsprüht. Es wird auf diese Weise ein sehr grobkörniges Granulat er-

halten, wie es für den Einsatz in Wasch-oder Reinigungsmitteln erwünscht ist. Das einzelne Granulatteilchen besitzt die erwünschte gute Stabilität, und die Aktivität des granulierten Enzyms ist durch den Granulierungsprozeß nur unwesentlich vermindert. Außerdem ist das Granulat nach Fertigstellung sofort als Waschmittelkomponente verwendbar und bedarf keines Nachreifeprozesses. Schließlich trägt die Verwendung von Bindemitteln im vorliegenden Fall dazu bei, in Waschmitteln das Schmutztragevermögen zu verbessern.

Die Erzielung vorerwähnter Vorteile, bedingt durch die erfindungsgemäße Verwendung einer wäßrigen Lösung oder Suspension von entsprechenden Bindemitteln sowie des Enzyms als Granulationshilfsmittel muß als überraschend bezeichnet werden, nachdem es bisher bei Verwendung nichtionischer, waschaktiver Substanzen als Granulationshilfsmittel in analogen Fällen nicht möglich war, Granulate der erfindungsgemäßen Qualität herzustellen.

Die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem als Stand der Technik gekennzeichneten Verfahren wird in nachfolgenden Beispielen und Tabelle ersichtlich und bestätigt.

Beispiel 1

Es wurden 69,6 Gewichtsteile eines wasserfreien, gut rieselfähigen Natriumtripolyphosphates in einem Luftwirbelmischer vorgelegt und anschließend unter gleichzeitigem Besprühen mit einer Suspension aus 10 Gewichtsteilen Bakterienprotease, 19,2 Gewichtsteilen Wasser und 1,0 Gewichtsteilen Dextrin granuliert. Die Bakterienprotease besaß eine Aktivität von 130.000 Löhlein/Volhard-Einheiten. Die Rieselfähigkeit des erhaltenen Granulates sowie die Festigkeit der einzelnen Granulatteilchen waren gut.

Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch anstelle von Dextrin 1,0 Gewichtsteile Gummi Arabicum eingesetzt wurden. Die Rieselfähigkeit des Granulates sowie die Festigkeit der Granulatteilchen waren gut.

Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch anstelle von Dextrin 0,1 Gewichtsteile reines Natriumalginat mit einer Viskosität von 2000 bis 3000 cp, gemessen in 2%iger Lösung nach Höppler bei 20°C, eingesetzt wurden. Die Rieselfähigkeit des Granulats sowie die Festigkeit der Granulatteilchen waren gut.

Beispiel 4

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch anstelle von Dextrin 0,5 Gewichtsteile Polyvinylalkohol, gelöst in Äthanol, eingesetzt wurden. Die Viskosität der Äthanolischen Lösung betrug 500 bis 1000 cp, gemessen in 2 %iger Lösung nach Höppler bei 20°C. Die Rieselfähigkeit des Granulats sowie die Festigkeit der Granulatteilchen waren gut.

Die in den Beispielen 1 - 4 erhaltenen Granulate wurden hinsichtlich der jeweiligen Korngrößenverteilung analysiert und die Ergebnisse in die nachfolgende Tabelle aufgenommen.

- 8 -

Tabelle

Granulat gemäß Beispiel	Korngrößenverteilung (%)			
	>0,84 mm	>0,5 mm	>0,2 mm	<0,2 mm
1	32	78	93	7
2	39	73	93	7
3	36	69	95	5
4	41	77	95	5

Wie aus der Tabelle ersichtlich, enthalten die verschiedenen Granulate einen relativ großen Anteil von Granulatteilchen mit maximaler Korngröße, was für die Herstellung von Waschmitteln erwünscht ist, während der Anteil von Granulatteilchen mit minimaler Korngröße gering ist.

- 9 -

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von als Wasch- oder Reinigungsmittelkomponente geeigneten enzymhaltigen Granulaten, welche im wesentlichen aus einem hydratisierten Alkalisalz einer anorganischen oder organischen Säure sowie geringeren Anteilen eines Enzyms bestehen, wobei ein hydratisierbares, wasserfreies oder teilweise hydratisiertes Alkalisalz einer anorganischen oder organischen Säure mit einer Lösung oder Suspension eines Celluloseäthers sowie eines Enzyms in Wasser besprüht und unter gleichzeitigem intensiven Mischen granuliert wird, gemäß Patent(Patentanmeldung P 17 67 568.2-41), dadurch gekennzeichnet, daß man anstelle des Celluloseäthers Dextrin, Alginate, Agar-Agar, Gummi Arabicum, Traganth, Polyvinylalkohol, Bassorin oder Guar Gum als Bindemittel verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Granulierung etwa 50 bis 90 Gewichts-% hydratisierbares, wasserfreies oder teilweise hydratisiertes Alkalisalz, etwa 0,1 bis 10 Gewichts-% an reiner Enzym-trockensubstanz und etwa 0,01 bis 4 Gewichts-% Bindemittel einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkalisalz mit einer wässrigen Lösung oder Suspension besprüht, die etwa 0,1 bis 10 Gewichts-% eines Bindemittels sowie etwa 0,1 bis 25 Gewichts-% an Enzym-trockensubstanz enthält.
4. Enzymhaltige Wasch- oder Reinigungsmittelkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Granulat besteht, dessen in sich homogene Granulatteilchen im wesentlichen übliche hydratisierbare Gerüstsubstanzen, die teilweise

oder vollkommen hydratisiert sind, proteolytische Enzyme und mindestens eine der Substanzen wie Dextrin, Alginate, Agar-Agar, Gummi Arabicum, Traganth, Polyvinylalkohol, Bassorin oder Guar Gum als Bindemittel enthalten.

5. Wasch- oder Reinigungsmittelkomponente gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gerüstsubstanzen Alkalisalze sind, die als Kation das Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammonium-Ion und als saure Komponente Schwefelsäure, Polyphosphorsäure, Nitrilotriessigsäure oder Äthylendiamintetraessigsäure aufweisen.
6. Wasch- oder Reinigungsmittelkomponente gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Alkalisalz hydratisiertes Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat oder Natriumhexametaphosphat enthält.
7. Wasch- oder Reinigungsmittelkomponente gemäß Anspruch 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Enzym Hydrolasen, Oxydoreduktasen, Transferasen, Desmolasen oder Isomerasen enthält.
8. Wasch- oder Reinigungsmittelkomponente gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hydrolasen Proteasen, Esterasen, Carbohydrasen oder Nucleasen enthält.
9. Wasch- oder Reinigungsmittelkomponente gemäß Anspruch 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des reinen Enzyms etwa 0,1 bis 10 Gewichts-% beträgt.
10. Wasch- oder Reinigungsmittelkomponente gemäß Anspruch 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 0,01 bis 4 Gewichts-% an Bindemittel enthält.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.